



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62269706 A**(43) Date of publication of application: **24 . 11 . 87**

(51) Int. Cl

**B01D 13/00**  
**B01D 13/04**  
**C08J 9/00**  
**D01D 5/247**  
**D01D 5/30**  
**D01F 8/06**  
**// D01F 6/04**

(21) Application number: **61112136**(22) Date of filing: **16 . 05 . 86**(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**(72) Inventor: **ITO HAJIME**  
**SAKUNAGA KENICHI****(54) COMPOSITE MEMBRANE OF POROUS HOLLOW POLYOLEFIN YARN AND ITS PRODUCTION****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a porous hollow polyolefin yarn membrane which is high in both the blocking power of fine particles and water permeation performance by forming said membrane of a composite membrane consisting of a thin layer having the special structure to share a sepn. function and strength sharing layer consisting of the membrane having the larger pore diameter than the pore diameter of said thin layer by a composite melt spinning and stretching method.

**CONSTITUTION:** Crystalline PEs having different mol.wts. are melted by heating the same to the m.p. (Tm) or above the polymer and are spun from a concentric

triple cylindrical tube-like spinning nozzle. The spun yarn is cooled by air flow of 10W40°C and 0.2W3.0m/sec flow rate down to the temp. higher by 30°C than the glass transition temp. (Tg) of the polymer and is further cooled in water of the temp. lower by  $\approx 5^\circ\text{C}$  than the temp. of the air flow and below Tg. The yarn is then stretched 1.5 times at the temp. (T<sub>1</sub>) lower by  $\approx 30^\circ\text{C}$  than Tm and is further thermally stretched at the temp. of  $\approx T_1$  and  $\leq T_m$  so that the total stretching magnification is  $\approx 2$  times. The membrane having 40 $\mu\text{m}$  film thickness,  $\approx 0.5/\text{hr.m}^2.\text{mmHg}$  water permeability at 20°C, and  $\approx 70\%$  silica blocking rate in a suspension contg. 0.1% colloidal silica particles of 10W14nm diameter is thus obtd.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&amp;Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-269706

⑤ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)11月24日
B 01 D 13/00		E-8014-4D	
13/04		F-8314-4D	
C 08 J 9/00	C E S	A-8517-4F	
D 01 D 5/247		8521-4L	
5/30		Z-8521-4L	
D 01 F 8/06		6791-4L	
// D 01 F 6/04		C-6791-4L	審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑬ 発明の名称 ポリオレフィン多孔質中空糸複合膜及びその製法

⑭ 特 願 昭61-112136

⑮ 出 願 昭61(1986)5月16日

⑯ 発 明 者 伊 藤 元 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内  
⑯ 発 明 者 作 永 憲 一 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内  
⑰ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号  
⑱ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン多孔質中空糸複合膜及び  
その製法

2. 特許請求の範囲

- 1) 熔融複合紡糸、延伸法により製造されてなる内壁と外壁を結ぶ貫通孔を有し、膜厚が40  $\mu\text{m}$  以上且つ20℃における水透過率が0.5  $\text{l/hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mmHg}$  以上、直径10～14 nmのコロイダルシリカ粒子を0.1%含有する懸濁液を透過したときのコロイダルシリカの阻止率が70%以上であるポリオレフィン多孔質中空糸複合膜。
- 2) 内壁と外壁に存在する細孔一つあたりの平均開口面積比が0.7以下或いは1.4以上である特許請求の範囲第1項記載のポリオレフィン多孔質中空糸複合膜。
- 3) 内壁及び外壁の各々の表面から1  $\mu\text{m}$  以下の厚さに存在するポリマーが同一種類である

が分子量が異なり、その差が低い方の分子量に対して10%以上である特許請求の範囲第2項記載のポリオレフィン多孔質中空糸複合膜。

4) ポリオレフィンが高密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1又はポリ3-メチルブテン-1である特許請求の範囲第3項記載のポリオレフィン多孔質中空糸複合膜。

5) 分子量の異なる2種類以上の結晶性ポリオレフィンを、それらのポリマーの融点( $T_m$ と称する。)以上に加熱溶解して、同心円状に配置された多重円筒管型複合中空糸用口金から押し出し、温度が10℃乃至40℃、速度0.2乃至3.0 m/秒の空気流で表面が少なくとも該ポリマーのガラス転移点( $T_g$ と称する。)よりも30℃高い温度にまで冷却後、空気流の温度よりも5℃以上低く、かつ $T_g$ 以下の温度の水中で冷却した後、該ポリマーの $T_m$ よりも30℃以上低い温度( $T_i$ と称する。)で1.5

倍以上延伸し、次いで $T_g$ 以上であり、かつ $T_m$ 以下の温度で総延伸倍率が2倍以上となるように延伸することを特徴とする内壁と外壁を結ぶ貫通孔を有し、膜厚が $40\mu m$ 以上且つ $20^\circ C$ における水透過率が $0.5 l/hr\cdot m^2\cdot mmHg$ 以上、直径 $14nm$ のコロイダルシリカ粒子を $0.1\%$ 含有する懸濁液を透過したときのコロイダルシリカの阻止率が $70\%$ 以上である多孔質中空糸複合膜の製法。

6) 内壁及び外壁の各々の表面から $1\mu m$ 以下の厚さに存在するポリマーが同一種類であるが分子量が異なり、その差が低い方の分子量に対して $10\%$ 以上である特許請求の範囲第5項記載のポリオレフィン多孔質中空糸複合膜の製法。

7) ポリオレフィンが高密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1又はポリ3-メチルブテン-1である特許請求の範囲第6項記載のポリオレフィン多孔質中空糸複合膜の製法。

一方、ポリオレフィンを熔融紡糸した後延伸して結晶ラメラ間にクレーズを発生させて得られるポリオレフィン多孔質中空糸膜は化学的安定性に優れ、強度特性、特にしなやかさに優れており、上記の要望に答え得る素材である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、従来より開発されてきた上記製法によるポリオレフィン多孔質中空糸膜は微粒子の阻止能力の高いものは透水性能が低く、透水性能を高めようすると微粒子阻止能力が低下し、このバランスのとれた多孔質中空糸膜は未だ存在しない。

しかも、例えば $14nm$ 程度の微粒子を阻止する多孔質中空糸膜としてはその細孔の孔径は $14nm$ 乃至それより若干小さいものとする必要があると考えられるにもかかわらず上記熔融紡糸、延伸法による多孔質中空糸はそれを構成するポリマーの結晶の大きさに決るため該結晶の大きさよりも小さくすることは難しいとされており、該結晶の大きさは $20nm$ 以上である

### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は水中に懸濁する微細な粒子を阻止可能でしかも高い透水性能を有するポリオレフィン多孔質中空糸膜及びその製法に関する。更に詳しくは中空糸膜の内外壁における細孔一つあたりの開口面積が異なる非対称膜及びその製法に関する。

〔従来の技術〕

近年、電子産業等の種々の分野で、例えば $0.02\sim 0.1\mu m$ 程度の微粒子をも含まないような高純度の水に対する需要が増大しており、このような需要に答えるものとして多孔質膜が用いられている。

しかし、このような分野で用いられている膜は比較的もろくて取扱いや特に逆洗の時の操作が難しいとか、化学的安定性にかける等のような問題点を有しており、このような用途により適した素材の膜への要望が強まっている状況にある。

ため、 $14nm$ 程度の微粒子を実質上阻止できる膜は熔融紡糸延伸による多孔質化では困難であるとされていた。

本発明者らは多孔質中空糸膜製造検討において、上記のような状況にもかかわらず、特定の構造をとらせると孔径が $20nm$ 以上であっても $14nm$ の微粒子を $70\%$ 以上阻止でき、直径 $20nm$ の微粒子をほぼ $100\%$ 阻止できることを見出した。しかし、このような中空糸は透水率の低下が大きく、この点で前述の用途に充分答え得るようなものとはならず、依然として上記要望に答えられる多孔質中空糸は得られていなかったのである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは上記阻止率を示す中空糸の透過機構を検討したところ、微粒子の阻止は表面から約 $1\mu m$ の深さまでの体積透過であることを見出し、上記構造を $1\mu m$ 以上であってかつできる限り薄い膜厚の分離機能を分担する層とこれより大孔径の膜からなる強度分担層からな

る複合膜とすることにより、上記要望に答え得る多孔質中空糸膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明の要旨は、熔融複合紡糸、延伸法により製造されてなる内壁と外壁を結ぶ貫通孔を有し、膜厚が $40\mu\text{m}$ 以上且つ $20^\circ\text{C}$ における水透過率が $0.5\text{ l/hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mmHg}$ 以上、直径 $10\sim14\mu\text{m}$ のコロイダルシリカ粒子を $0.1\%$ 含有する懸濁液を通過したときのコロイダルシリカの阻止率が $70\%$ 以上であるポリオレフィン多孔質中空糸複合膜にあり、さらに分子量の異なる2種類以上の結晶性ポリオレフィンをそれらのポリマーの融点( $T_m$ と称する。)以上に加熱熔融して、同心円状に配置された多重円筒管型複合中空糸用口金から押し出し、温度が $10^\circ\text{C}$ 乃至 $40^\circ\text{C}$ 、速度 $0.2$ 乃至 $3.0\text{ m/秒}$ の空気流で表面が少なくとも該ポリマーのガラス転移点( $T_g$ と称する。)よりも $30^\circ\text{C}$ 高い温度にまで冷却後、空気流の温度よりも $5^\circ\text{C}$ 以上低く、かつ $T_g$ 以下の温度の水中で冷却した後、該

ることが多くなり、更に紡糸時の内外層のポリマーの流動挙動の差が大きくなり、安定な紡糸を行い難い傾向にあるため、同種ポリマーで分子量の異なるものを用いることが好ましい。同種のポリマーを用いる場合は分子量の異なる組合せとし、最も小さい微細孔を形成する層のポリマーとして最も分子量の高いポリマーを用いる。その分子量の差としては最も分子量の小さいポリマーの分子量に対して少なくとも $10\%$ 以上であることが好ましい。

上記分子量の差が $10\%$ 未満であると阻止率を上記コロイダルシリカ阻止 $70\%$ 以上に保ちかつ水透過率を $0.5\text{ l/hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mmHg}$ 以上とすることが困難となり、実質上採用できる熔融紡糸、冷却、冷延伸、熱延伸の条件が狭くなるので好ましくない。

また、該複合中空糸として高い阻止率を維持しつつ高い水透過率を有するためには分離機能を分担する層の微細孔の細孔と強度を分担する層の細孔の一つ当りの平均面積比は $0.7$ 以下で

ポリマーの $T_m$ よりも $30^\circ\text{C}$ 以上低い温度( $T_1$ と称する。)で $1.5$ 倍以上延伸し、次いで $T_1$ 以上であり、かつ $T_m$ 以下の温度で総延伸倍率が $2$ 倍以上となるように延伸することを特徴とする内壁と外壁を結ぶ貫通孔を有し、膜厚が $40\mu\text{m}$ 以上且つ $20^\circ\text{C}$ における水透過率が $0.5\text{ l/hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mmHg}$ 以上、直径 $14\mu\text{m}$ のコロイダルシリカ粒子を $0.1\%$ 含有する懸濁液を通過したときのコロイダルシリカの阻止率が $70\%$ 以上である多孔質中空糸複合膜の製法にある。

本発明のポリオレフィン多孔質中空糸複合膜として用いられるポリオレフィンとしては高密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリ3-メチルブテン-1を用いることができ、内層と外層が同種のポリオレフィンであることが好ましい。

即ち、異種ポリマー間では同種ポリマーを用いた場合に比べ相溶性に劣るため層間の密着性が不足して複合中空糸膜の性能の安定性に欠け

ることが好ましく、 $0.5$ 以下であることがより好ましい。

但し孔径の最も小さい層は $1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}\sim7\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $2\mu\text{m}\sim6\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

強度を負担する孔径のより大きい層(孔径の最も小さい層以外の層)は $30\mu\text{m}\sim200\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $50\mu\text{m}\sim100\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

次に本発明の複合膜の製法について説明する。

本発明の複合膜は分子量の異なる結晶性ポリオレフィンをポリマーの融点( $T_m$ と称する。)以上に加熱熔融し、同心円状に配置された多重円筒管型複合中空糸用口金を用いて紡糸して中空糸を形成させるが、ポリマーの熱劣化をさけ、かつ熔融紡糸を良好に行うために熔融温度は $T_m+20^\circ\text{C}\sim T_m+80^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

熔融紡糸された中空糸は温度が $10^\circ\text{C}$ 乃至 $40^\circ\text{C}$ 、速度 $0.2$ 乃至 $3.0\text{ m/秒}$ の空気流で表面が

少なくとも該ポリマーのガラス転点( $T_g$ と称する。)よりも30℃高い温度にまで冷却後、空気流の温度よりも5℃以上低く、かつ $T_g$ 以下の温度の水中で冷却して巻き取るが、これを空気冷却のみで冷却しようとする内層側の冷却が不均一となり所期の構造体が得られなくなる。つまり押出された溶融体はせん断下で冷却結晶化し積層ラメラが形成されるが、溶融体の外側は積層ラメラが形成されるものの中空糸自体の保温効果のため内層側が冷却不十分のため後の延伸によって多孔質化し難い。内層側の冷却結晶化を完結するために冷却空気温度を下げたり、風速を上げたりすると内外層の冷却結晶化は完結しても同時に外層側の実効ドラフトが上昇し過配向となるため、後の延伸が実施できなくなる。また紡糸口金直下で冷水で急激に冷却しても外層側の過配向が生じ好ましくない。

本発明においては上記の条件で空気冷却して外層側の構造を形成せしめた後、冷却空気温度より低温の水で冷却することにより外層側の過配

いと、内層側の構造形成を完結することが困難になる。

溶融紡糸、空気冷却、次いで水冷却して得られた中空糸は $T_m$ より30℃以上低い温度( $T_1$ )で1.5倍以上延伸し、次いで $T_1 \sim T_m$ の温度で1段又は多段で総延伸倍率2倍以上となるよう延伸する。

冷延伸及び熱延伸温度、冷延伸倍率及び総延伸倍率の最適範囲は用いるポリオレフィンの種類、分子量及びその差、目的とする阻止率、水透過速度により異なるが、上記範囲で行う必要がある、冷延伸温度が高すぎたり、冷延伸倍率が小さすぎると結晶ラメラ間のクラックが不十分で多孔質化が進まず、熱延伸温度が $T_m$ をこえと部分的に溶融が生じ、多孔質化できなくなる。又、熱延伸温度が $T_1$ 未満であったり、総延伸倍率が2倍未満であると冷延伸で生じたクラックが充分成長せず充分な水透過速度が得られなくなる。

なお、上記で得られた多孔質中空糸複合膜の

向を起こさず、且つ内層に歪を残すことなく内層側の冷却を完結せしめ構造形成を完結させ、よって後の延伸処理により水透過率が $0.5 \text{ l/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$ 以上で直径14nmのコロイダルシリカ粒子を70%以上阻止する多孔質複合膜が得られるものである。

ここで、冷却空気温度、速度を上記のように規定した理由は、既に述べたように温度が低すぎたり、速度が高過ぎると、実効ドラフトが高くなり過配向が起こり好ましくなく、他方、温度が高過ぎたり、速度が低過ぎると、冷却不十分の為に膜形が出来ない為である。

空気冷却で中空糸の表面温度を $T_g$ より30℃以上高い温度まで冷却するのは空気冷却のため中空糸の外層側のみ構造形成された状態にするため、これより高い温度では外層側の構造形成が不充分となり、それ以後の急冷で外層側の過配向が生じ好ましくない。

空気冷却の後に行う水冷却においては、水温を冷却空気温度よりも5℃以上低い温度にした

熱安定性を向上させるために定長または緩和状態で $T_1 \sim T_m$ の温度範囲で熱セットすることが好ましい。

なお本明細書において、透水率は中空糸膜を用いて有効面積 $2.0 \text{ cm}^2$ の中空糸膜モジュールを作成して、中空糸膜をエタノールを用いて充分に親水化した後、中空糸内部から $50 \text{ mmHg}$ の膜間差圧で20℃の水を供給し、透過水量を測定して求めた。

また、阻止率はコロイダルシリカ(触媒化成工業社製 CATALOID SI-30 直径10~14nmを0.1%含有する懸濁液を $0.5 \text{ kg/cm}^2$ 、20℃で $\gamma$ 過し、 $\gamma$ 過開始30秒後の $\gamma$ 過液についてシリカをUV吸光光度法(波長254nm)で定量し、 $\gamma$ 過前後の濃度変化から阻止率を算出した。

細孔開口面積は走査型電子顕微鏡による観察に基づいた。

#### 【実施例】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳しく

説明する。

#### 実施例 1

同心円上に配置された3重円筒管状紡糸口金の最外部より粘度平均分子量 $1.7 \times 10^5$ の高密度ポリエチレン、中部より粘度平均分子量 $1.1 \times 10^5$ の高密度ポリエチレンを $180^\circ\text{C}$ で熔融し、各々毎分1.5 $\mu$ 、1.5 $\mu$ の速度で押し出し同時に最内層からは中空状にするために空気を自吸的に供給し、 $20^\circ\text{C}$ の冷却空気で糸表面温度を $55^\circ\text{C}$ 迄冷却後 $18^\circ\text{C}$ の水中に3cmの深さに浸漬しながら冷却して、 $185\text{ m/min}$ で巻き取った糸を $20^\circ\text{C}$ で1.8倍に延伸し、次いで $105^\circ\text{C}$ で5倍まで熱延伸、更に $115^\circ\text{C}$ で緩和、最終的に延伸倍率が4倍になるようにして延伸糸を得た。

この延伸糸は第1表に示すような性能を有しており、微細粒子を $\mu$ 過除去するのに極めて有効であり、特に $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子を完全に除去できる。

著しく劣り、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の粒子は完全には阻止し得ないことがわかる。

#### 比較例 4

同心円上に配置された3重円筒管状紡糸口金の最外部より粘度平均分子量 $2.5 \times 10^5$ のアイソタクチックポリプロピレン、中部より粘度平均分子量 $1.1 \times 10^5$ の高密度ポリエチレンを $180^\circ\text{C}$ で熔融し、各々毎分1.5 $\mu$ 、1.5 $\mu$ の速度で押し出し、同時に最内層からは中空状にするために空気を自吸的に供給し、 $20^\circ\text{C}$ の冷却風で冷却後、 $185\text{ m/min}$ で巻き取った糸を $20^\circ\text{C}$ で1.8倍に延伸し、次いで $105^\circ\text{C}$ で5倍まで熱延伸、更に $115^\circ\text{C}$ で緩和、最終的に延伸倍率が4倍になるようにして延伸糸を得た。

この未延伸中空糸の断面を観察したところ、2層は剥離しており、 $\mu$ 過膜とするには不適当と判断された。

#### 比較例 5

同心円上に配置された3重円筒管状紡糸口金の最外部より粘度平均分子量 $1.2 \times 10^5$ の高密

#### 比較例 1

冷却を空気だけで行い、水による冷却を行わないこと以外は実施例1と全く同様にして巻き取った糸を延伸したところ、 $20^\circ\text{C}$ では1.4倍以上に延伸すると切断し、それ以下の延伸倍率では延伸斑が著しく、延伸多孔質化に過ぎないことが判かった。

又、水温を $20^\circ\text{C}$ として水冷却を併用したがやはり延伸多孔質化に達しなかった。

#### 比較例 2

粘度平均分子量 $1.7 \times 10^5$ の高密度ポリエチレンだけを用いて、実施例1と同様にして延伸糸を得た。この延伸糸は第1表に示すような性能を有しており、阻止能力は認められるが、透水性が著しく劣ることが判る。

#### 比較例 3

粘度平均分子量 $1.1 \times 10^5$ の高密度ポリエチレンだけを用いて、実施例1と同様にして延伸糸を得た。この延伸糸は第1表に示すような性能を有しており、透水性は高いが、阻止能力が

度ポリエチレン、中部より粘度平均分子量 $1.1 \times 10^5$ の高密度ポリエチレンを $180^\circ\text{C}$ で熔融し、各々毎分1.5 $\mu$ 、1.5 $\mu$ の速度で押し出し同時に最内層からは中空状にするために空気を自吸的に供給し、 $20^\circ\text{C}$ の冷却風で冷却後、 $185\text{ m/min}$ で巻き取った糸を $20^\circ\text{C}$ で1.8倍に延伸し、次いで $105^\circ\text{C}$ で5倍まで熱延伸、更に $115^\circ\text{C}$ で緩和、最終的に延伸倍率が4倍になるようにして延伸糸を得た。

この延伸糸は第1表に示すような性能を有しており、微細粒子を $\mu$ 過除去するのに不適当であることが判かった。

#### 実施例 2

同心円上に配置された3重円筒管状紡糸口金の最外部より粘度平均分子量 $1.9 \times 10^5$ のアイソタクチックポリプロピレン、中部より粘度平均分子量 $2.5 \times 10^5$ のアイソタクチックポリプロピレンを $220^\circ\text{C}$ で熔融し、各々毎分1.5 $\mu$ 、1.5 $\mu$ の速度で押し出し、同時に最内層からは中空状にするために空気を自吸的に供給し、 $20^\circ\text{C}$

ての冷却風で冷却後、185 m/minで巻き取った糸を20℃で1.8倍に延伸し、次いで135℃で5倍まで熱延伸、更に145℃で緩和、最終的に延伸倍率が4倍になるようにして延伸糸を得た。

この延伸糸は第1表に示すような性能を有しており、微細粒子を尹過除去するのに極めて有効であることが判かった。

第 1 表

	内径 ( $\mu m$ )	全膜厚 ( $\mu m$ )	細孔一つ当りの 開口面積 ( $\times 10^8 cm^2$ )			微細孔 側膜厚率 ( $\mu m$ )	水透過 率 ( $\frac{l}{m^2 \cdot hr.}$ mmHg)	粒径10 ~14 $\mu m$ の粒子の 阻止率 (%)	粒径0.07 ~0.09 $\mu m$ の粒子の 阻止率 (%)
			内径	外径	内/外 比				
実施例 1	300	65	1.7	0.46	3.7	5	1.5	82	>99.99
比較例 2	298	66	0.44	0.43	1.0	—	0.22	83	>99.99
比較例 3	301	65	1.6	1.7	1.0	—	1.3	0	98.92
比較例 5	303	65	1.5	1.7	0.8	5	1.4	10	98.11
実施例 2	295	65	0.33	0.77	0.43	5	0.7	88	>99.99

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉 沢 敏 夫

